

Decontamination of polluted soils

Patent Number: ☐ US5405579
Publication date: 1995-04-11
Inventor(s): MELZER REINER (DE); MIKULLA KLAUS (DE)
Applicant(s): LINDE AG (DE)
Requested Patent: ☐ JP5192648
Application Number: US19920916788 19920722
Priority Number(s): DE19914124277 19910722
IPC Classification: A61L2/00
EC Classification: B09C1/06
Equivalents: ☐ DE4124277, ☐ EP0524463, A3, B1

Abstract

For the thermal treatment of contaminated soils, excavated soil is heated by indirect heat exchange up to 650 DEG C. in a rotary drum in the absence of oxygen. Pollutants are separated from the soil by a desorption medium. Moisture in the soil vaporized to steam can serve as the desorption medium. The resultant gaseous pollutant stream is condensed, and the pollutants are separated.

Data supplied from the esp@cenet database - l2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-192648

(43) 公開日 平成5年(1993)8月3日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 9 B 3/00	3 0 3 Z	6525-4D		
	3 0 4 K	6525-4D		
C 0 2 F 11/00	C	7824-4D		
11/10	Z	7824-4D		

審査請求 未請求 請求項の数13(全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平4-215708

(22) 出願日 平成4年(1992)7月22日

(31) 優先権主張番号 P 4 1 2 4 2 7 7. 7

(32) 優先日 1991年7月22日

(33) 優先権主張国 ドイツ (D E)

(71) 出願人 391009659

リンデ アクチエンゲゼルシャフト

LINDE AKTIENGESELLSCHAFT

ドイツ連邦共和国 ヴェースバーデン ア
ブラハム-リンカーン-シュトラッセ 21

(72) 発明者 ライナー・メルツァー

ドイツ連邦共和国、ヴェー7149 フライベ
ルク/ニュールンベルク、ウエブレルシュ
トラッセ 7

(72) 発明者 クラウス・ミクラ

ドイツ連邦共和国、ヴェー8192 グレート
スリート、ブラウネックヴェーク 6

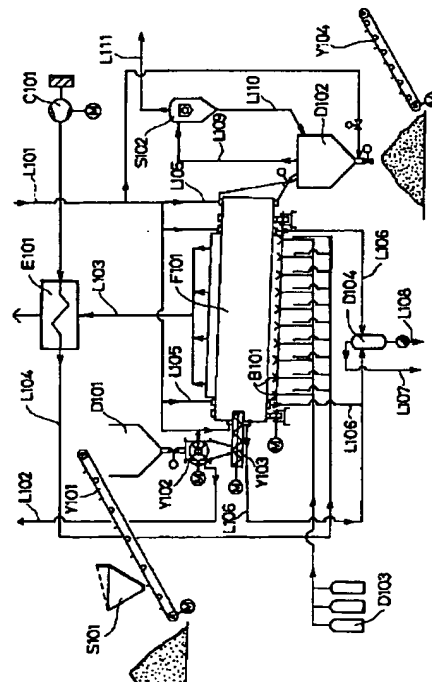
(74) 代理人 弁理士 佐藤 正年 (外1名)

(54) 【発明の名称】 汚染土壌の除染方法

(57) 【要約】

【目的】 汚染土壌を掘り起こし、次いで熱処理に付して汚染土壌から汚染を除去する方法において、新たな有害物質を生じることなく効果的且つ経済的に土壤汚染の除去を達成することができる汚染土壌の除染方法を提供する。

【構成】 掘り起こした汚染土壌を回転炉F101内で間接熱交換により酸素を排除しつつ最高650℃に加熱する。汚染有害物質は脱着媒質により土壌から分離される。土壌から蒸発させた土壌水分を脱着媒質として用いることができる。発生した有害ガス流は凝縮して有害物質を分離する。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 汚染土壌を掘り起こし、次いで熱処理に付して汚染土壌から汚染を除去する方法において、酸素を排除しつつ汚染土壌を間接熱交換によって最高650℃に加熱し、土壌中の汚染物を脱着により土壌から分離することを特徴とする汚染土壌の除染方法。

【請求項2】 大気圧を超える圧力下で汚染土壌を処理することを特徴とする請求項1に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項3】 脱着剤を約0.5～1時間に亘って汚染土壌中に通すことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項4】 汚染土壌を単一段階で処理し、この単一段階中にて土壌水分を加熱により蒸発させて汚染土壌を乾燥させると共に発生した蒸気から前記汚染物を脱着することを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項5】 汚染土壌を少なくとも2つの段階で処理し、第1段階では汚染土壌を加熱乾燥させ、第2段階では脱着剤を土壌中に通すことを特徴とする請求項1～3のいずれか1項に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項6】 第1段階で土壌水分の蒸発時に発生する蒸気を脱着剤として利用することを特徴とする請求項5に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項7】 脱着剤としてイナートガスを用いることを特徴とする請求項5又は6に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項8】 付加的に水又は水蒸気を脱着範囲に噴射注入することを特徴とする請求項4～6のいずれか1項に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項9】 土壌汚染物で汚れた脱着剤を洗浄により冷却し、次にさまざまな相に分離し、個々の相を別々に継続処理することを特徴とする請求項1～8のいずれか1項に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項10】 前記相分離後に発生する気相を引き続き冷却し、沈澱する固形物を溶媒中に溶解させることを特徴とする請求項9に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項11】 相分離後に発生する液相を濾過することを特徴とする請求項9又は10に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項12】 除染した土壌を濾過材として利用することを特徴とする請求項11に記載の汚染土壌の除染方法。

【請求項13】 汚れた濾過材を汚染土壌と一緒に熱処理することを特徴とする請求項11又は12に記載の汚染土壌の除染方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、汚染土壌を掘り起こし、次いで熱処理に付して汚染土壌から汚染を除去する

方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 有害物質で汚染された土壌、例えば石油で汚染された土壌を浄化する方法は種々知られている。例えば、有害物質は水又は溶媒などの洗浄剤を用いて土壌から洗い落とされる。この場合、洗浄に用いた洗浄剤を、引き続き沈降分離、浮上分離、抽出又は蒸留等の経費のかかる操作で浄化しなければならない。洗浄剤を土壌から分離する際にも大きな問題が生じる。通常は、汚れた洗浄剤の相当量が常に土壌中に残留することになる。

【0003】 別の土壌浄化方法としては、燃焼排ガスで土壌を強く加熱し、次に有害物質と燃焼排ガスとの混合気を燃焼させる方法がある。しかしながら、この場合は燃焼に際してダイオキシンが発生することがあり、従って経費のかかる燃焼排ガス浄化処理が必要となる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、新たな有害物質を生じることなく効果的且つ経済的に土壌汚染の除去を達成することができる冒頭に述べた種類の除染方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この課題は、本発明によれば、汚染土壌を間接熱交換により、酸素を排除しつつ最高650℃に加熱し、土壌汚染物を脱着により汚染土壌から分離することにより解決される。

【0006】

【作用】 本発明の除染方法の基本理念は、650℃以下の高温度で酸素を排除しつつ脱着媒質、特に放散ガスにより土壌有害物質を土壌から除去することある。脱着媒質として好ましくは土壌加熱によって土壌水分が蒸発する際に自然に発生する過熱蒸気を利用することができる。この蒸気量は高温の土壌に直接水を供給することにより増加することができる。別の可能性として外部脱着媒質、例えばイナートガスを土壌中に通すこともできる。

【0007】 本発明の根底には、放散ガスを使った有害物質の放散による浄化効率が放散ガスの処理量に限定的に依存するだけであるとの認識がある。この気体流は有害物質の分圧低下を引き起こすだけである。浄化効率は殆ど温度によって決まり、温度を高めて土壌中での滞留時間を例えば1時間まで延長すると、滞留時間が短い場合に比べ所要の脱着温度が低下することになる。3つのパラメータ、つまり放散ガス量、温度及び滞留時間を最適に調整すると、有害物質はその通常の沸点よりはるかに低い温度でも土壌粒子から脱着することができる。3つのパラメータの最適調整は有害物質の種類、土壌構造、炭素含量、土壌のあらゆる有機成分、廃棄汚染の古さに左右される。

【0008】 但し、有毒物質や分解ガスの発生を防止するために、温度を最高650℃に限定し、また雰囲気から

酸素を排除することが不可欠であることが新たに確認されている。他方、有害物質の十分な脱着を達成するためには650℃の最高温度で間に合う。その都度、最適な、但し決して650℃を超えない温度は個々のケースで土壌の特殊事情に依存して突き止めなければならぬ。殆どの適用事例では処理温度は約350℃～約550℃であり、特定の事例ではこの温度より低い例えば200℃でも浄化の目的が達成された。

【0009】酸素の排除と合わせ、処理温度が比較的低いことから、通常の熱処理時の場合のような土壌含有成分の化学的分解は起きない。このことにより特にダイオキシンやフランのような土壌有害成分の一層毒性の強い二次生成物の発生が防止される。土壌の間接加熱も、二次生成物を処理する問題を避けるのに寄与する。例えば燃焼排ガスにより直接加熱を行う場合には、脱着土壌有害成分を含む有害気体流に大量の気体が混加され、経費のかかる排ガス浄化が必要であろう。しかも、過熱気体を装入して土壌を直接加熱する場合には大量の微細粉塵が排出され、やはり経費のかかる排ガス浄化が必要となるであろう。

【0010】土壌は好ましくは大気圧を超える圧力下で処理される。絶対圧力2バールの値を超えないことが望ましい。圧力を高めると一方で浄化効率が更に高まり、他方でこのことにより本方法を装置に転換する際に幾つかの利点が得られる。つまり土壌の処理は望ましくは回転炉内で行われ、有害物質の脱着時に発生する有害物質含有気体流は回転炉から抽出され、引き続き後続の幾つかの設備部分において浄化される。これらの設備部分は、特に気相中の固形物及び有害物質からの沈殿固形物が存在する場合に温度を高めると問題を生じるような送風機又は圧縮機でもある。例えば破損が起き、その結果として浄化部で圧力損失を生じることがある。従って、浄化部における圧力損失を既に回転炉内で昇圧によって補償するような処置も提案される。

【0011】更に、回転炉内の内圧上昇により空中酸素の流入が確実に防止される。酸素の排除によりダイオキシン発生の可能性が著しく低減する。しかも回転炉の既設の装入・排出部材及び密封装置は、イナーートガス洗浄によって設備の高温部分への酸素流入が阻止されるように形成することができる。更に、脱着媒質による土壌処理を約0.5～1時間の間継続することが推奨される。土壌有害物質の脱着を回転炉内で行う場合、回転炉の脱着範囲内での土壌滞留時間がそれに応じて調整される。

【0012】本発明の特に好ましい1実施態様では、土壌は単一の段階によって好ましくは回転炉内で処理される。この段階中に土壌の乾燥と有害物質の脱着が行われる。このため回転炉は、少なくとも土壌が回転炉に装入される前部が外部から650℃以下の炉壁温度に加熱される。これにより土壌中の水分が蒸発する。発生する高温の水蒸気は土壌有害物質を吸収する脱着媒質として働

く。その際に発生する有害物質含有気体流は回転炉から抽出して別の浄化部に供給される。脱着した土壌は回転炉から排出する前に回転炉内で好ましくは液相水の導入により、蒸発によって又は気体浄化部からの低圧蒸気によって冷却することができる。

【0013】本発明の別の変形態様によれば、前記土壌処理は少なくとも2段階で行われ、そのうちの第1段階では土壌が加熱乾燥され、第2段階では脱着媒質が土壌中に通される。後続の第3段階で土壌を再び冷却してもよい。

【0014】このため、好ましくは3基の回転炉が前後に並べて配置され、土壌乾燥、有害物質の脱着及び土壌冷却用に各1基の回転炉を用いる。温度を高めて既に浄化した土壌中に、その冷却時に有害物質が侵入すると浄化成果が危うくなることがある。これを防止するためイナーートガス、好ましくは水蒸気を被冷却土壌に対して向流となるように送り込み、脱着段階からの有害物質含有気体流に混加する。

【0015】本発明方法の格別好ましい構成においては、回転炉に供給又は回転炉から排出されるプロセス熱が間接的に利用される。第1回転炉は外部から650℃以下の炉壁温度に加熱される。その際、炉内で土壌水分が蒸発し、過熱水蒸気として抽出される。この過熱水蒸気は有利には脱着媒質として第2回転炉内で利用される。この水蒸気量が十分でない場合、外部から付加的に高温の洗浄ガスか有害物質放散用の水を第2回転炉に導入してもよい。土壌の特に親水性挙動に基づいて吸着有害有機物質が水の分子によって排除され、このことで、その他の放散ガスに比べ浄化が促進される。

【0016】例えば不活性条件を厳密に守ることが肝要であるような特定の適用事例では脱着媒質としてイナーートガスを使用するのが望ましいこともある。これには例えば炭酸ガスや窒素ガスが考えられる。

【0017】第1段階による土壌の乾燥が前段に設けがあるので、それに続く第2段階での脱着が格別効果的となる。すなわち、水分が既に第1段階で土壌から十分に分離されるので、第2段階では土壌中に残存する有害物質を一層容易に脱着することができる。

【0018】固形物の沈殿が予想されることから、土壌汚染物を含んだ脱着媒質は適切に洗浄設備内で例えば100℃で冷却される。洗浄設備の後段で相分離が行われるが、その際、5つの相が予想される（つまり：サイクロンや濾過器では捕捉されない土壌固形物相；脱着有害物質の冷却によって生じる固液相；土壌から分離して脱着媒質として利用する水から生じた液相；そしてそれと均衡した蒸気相）。

【0019】希望する相分離を達成するためには水性相のpH値を適宜調整する必要がある。個々の相は通常の技術によって引き続き相互に分離され、それぞれ適切な継続処理に適宜供される。

【0020】相分離後に発生する気相は、更に例えば空冷設備又は水冷設備によって冷却される。その際、冷却器伝熱面の損傷を防止するためには固形物の継続的な沈澱を阻止する必要がある。これは沈殿する固形物を溶媒に溶かし込むことにより達成することができる。前記沈殿固形物は有機溶剤中に溶解する有機固形物である。この目的に沿って、好適な溶媒が気体流に噴入される。

【0021】相分離後に発生する水は浄化しなければならない。第1浄化段階としては、好ましくは0.3～6mmの多様な粒子を有する通常の土壌によって濾過材を構成した濾過設備を提案することができる。この粗浄化段階を経た有害物質含有吸着性土壌は再浄化のため回転炉に戻すことができる。好ましくは、回転炉から抽出し分級した除染土壌が濾過材として利用される。

【0022】

【実施例】以下、図に概略示した一実施例を基に本発明を詳しく説明する。図1～3には本発明を実施するための設備の流れ図が示してある。ここで、個々の図は同じ設備の直接隣接した異なる設備部分に関係している。

【0023】本実施例では、鉱油炭化水素、ポリ芳香族炭化水素、ポリ塩化ビフェニル、塩素化炭化水素(CKW)、FCKW、ベンゾール・トルオール・キシロール芳香族化合物などの有害物質混合物で汚染された土壌を除染する。このため汚染土壌が掘り起こされ熱処理に供される。

【0024】図1に示すように、掘り起こされた土壌は土壌篩S101を介してベルトコンベヤY101に装入され、ホッパーD101内に搬送される。そこでN₂洗浄により残存酸素分を土壌の気孔から除去することができる。そこから土壌はスターフィーダY102を介してスクリーコンベヤY103に達する。スターフィーダY102は、洗浄媒質、特に導管L101を介して図3に示した設備部分から抽出される

30 低圧蒸気、又はN₂で満たされて密封される。使用済みの低圧蒸気は導管L102を介して図2に示した設備部分に送られる。

【0025】汚染土壌はスクリーコンベヤY103により回転炉F101内に搬送される。回転炉F101は、プロパンガスボンベD103からガス供給を受けるプロパンガスバーナB101によって外部から約350℃～約650℃の炉壁温度に加熱される。これにより回転炉F101内にある土壌の水分が

40 蒸発する。この蒸気が脱着媒質として働き、有害気体流を形成しつつ土壌から有害物質を吸収する。プロパンガスバーナB101により発生した燃焼排ガスは導管L103を介して炉壁から抽出され、熱交換器E101に通される。こうして燃焼排ガス流により燃焼用空気の予熱が可能となる。燃焼用空気は送風機C101により吸引され、導管L104を介してプロパンガスバーナB101に供給される。

【0026】回転炉F101の密封された内部は、図3に示した設備部分の導管L101から導管L105を介して低圧蒸気

圧力に保持される。回転炉F101内の内圧を高めてあるので、周囲大気中からの酸素の流入が防止される。回転炉から発生する凝縮液は導管L106を介して抽出され、凝縮液容器D104に送られる。この容器内に生じる蒸気と凝縮液は別々に導管L107とL108を介して図3に示す設備部分に供給される。

【0027】回転炉で熱処理された土壌は乾燥土壌排出密閉容器D102内に達し、その内部で有害ガス流が土壌から分離されて導管L109を介してサイクロン分離器S102に送られる。サイクロン分離器S102内では、有害ガス流に

10 随伴してきた固形物が分離され、この固形物は導管L110を介して再び密閉容器D102に戻される。

【0028】除染済の乾燥土壌は密閉容器D102から排出され、冷却後、例えば再び掘削箇所に散布するためにベルトコンベヤY104によりトラックに積み込み可能である。

【0029】密閉容器D102内からの有害ガス流は導管L111を介して浄化のために図2に示す設備部分に送られる。

【0030】図2に示した設備部分では、有害ガス流を凝縮し、有害物質を分離する処理が行なわれる。有害ガス流は導管L111を介して急速冷却器E201内に達し、そこで有害ガス流が水による洗浄で約100℃に急速に冷却される。この洗浄後に、分離容器D201内で相分離が行われる。分離された個々の相は、別々に導管L201、L202、L203、L204を介して取り出され、それぞれ適切に浄化される。即ち、導管L204を介して比較的重い有機相と固形物が排出される。この有害物質流には、導管L202を介して取り出された比較的軽い有機相が供給される。分離容器内で発生した液相は導管L203を介して取り出される。また分離容器内の凝縮不可能な気体も含む気相は導管L201を介して取り出される。導管L204中には有害物質排出用のポンプP203が設けてある。導管L202とL204からの有害物質は、ともに収集容器D205に集められる。

【0031】分離容器から取り出された気相は更に冷却するために導管L201を介して空冷設備E202に送られる。空冷設備E202内での冷却を可能とするにはその前に固形物の沈澱を阻止しておかなければならないので、溶媒容器D204からポンプP202及び導管L205を介して有機溶媒を導管L201内の気体流に噴入している。これにより有機固形物が溶媒中に溶け込むことになり、従って空冷設備E202内での伝熱面の破損も防止される。更に、導管L102を介して図1に示した設備部分から低圧蒸気が空冷設備への気体流中に導入される。また、導管L203で取り出された液相も空冷設備E202を介して送られる。

【0032】空冷設備で冷却された有害物質流は導管L206を介して分離容器D202に供給される。この過程は圧力を補償して大気圧下で行われる。全ての有害物質と水蒸気は周囲温度によって凝縮される。この設備では、制御を目的として凝縮不可能なイナートガス(例えばN₂)が導管L213を介して断続的に供給されるようになってい

る。後段に設けた活性炭濾過器A201は、設備の故障時に許容し得ない排出に対処する安全濾過器として役立つ。

【0033】分離容器D202で発生する液相は導管L208及び循環ポンプP201を介して混合容器D203に供給される。混合容器内に集まった液状有害物質相は導管L209を介してポンプP204により吸入することにより液状有害物質収集容器D206に集められる。

【0034】混合容器内の液相の一部は洗浄水として利用するために導管L210から導管L211を介して急速冷却器E201に戻される。残りは導管L210から導管L212を介して図3に示した設備部分に運ばれる。

【0035】図3は廃液(水)の浄化と蒸気発生とに関係している。導管L212内の液流は土壤濾過器S301及び活性炭濾過器A301を介して送られる。土壤濾過器S301には回転炉F101からの除染土壌が濾過材として装填されている。この濾過材が有害物質で汚れた場合には再生のために回転炉F101内に戻される。濾過器をでて浄化された廃水は廃水容器D303内に導入される。廃水はそこから廃水ポンプP203により吸入され、導管L301を介して排出される。

【0036】図1に示した設備部分から導管L108を介して抽出された凝縮液および導管L107を介して排出された低圧蒸気は低圧蒸気凝縮器E301に供給され、この凝縮器は例えば導管L301から取り出すことのできる冷却水で冷却される。凝縮液は導管L302及び凝縮液ポンプP301を介して蒸気発生器B301に供給される。容器D302は蒸気発生用に浄化され廃水の受器である。この受器はアキュームレータとして機能し、浄化され廃水の損失分又は過剰発生分を補償するものである。気液分離器D301内では上記発生器の発生蒸気が循環給水から分離される。抽出された蒸気は更に蒸気発生器B301内の過熱伝熱面に供給される。最終的に上記発生器から発生した低圧蒸気は導管L101を介して図1に示した設備部分に送り戻される。

【0037】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明では燃焼法に比べて土壤温度が比較的低いのでダイオキシンの発生を危慮する必要がない。この比較的低い処理温度にも拘らず、本発明によれば例えば約1時間程度の比較的小時間の処理で極めて良好な浄化の成果を達成することができる。特に、通常は分離がきわめて困難なPCB(ポリ塩化ビフェニール)、PAK(多環式芳香族炭化水素)等の有害物質が本発明により検出限界以下に低減可能である。これらの物質は例えば通常の水洗では事実上除去することができないものである。

【0038】また熱処理法とは対照的に、本発明では排気に対する浄化にさほど経費を必要としない。即ち、脱着媒質の凝縮及びそれに伴う体積減少があるため、燃焼法に比べて浄化しなければならない搬送媒質、即ち洗浄ガス又は燃焼排ガスなどの量が本質的に少ない。更に、土壤の間接加熱を行なうことから、土壤中に高温ガスを

取り入れる結果としての有害ガス流の増加を避けることができ、このことによりやはり排気の浄化が容易となる。

【0039】また本発明によれば、困難な固液分離や大量の洗浄水の浄化等の従来の洗浄法の諸問題点も生じない。更に、浄化された土壌はほぼ完全に(即ち99%以上)再利用に供され、これにより例えば土壌洗浄法の場合に生じるような投棄のための費用を回避することができる。

【0040】本発明による除染方法においては、処理対象の土壌は環境を汚染しない補助剤と接触するだけであり、従って有害物質又は土壌の化学変化を危慮する必要がない点に本発明の別の利点を見ることができる。更に、有害物質は処理後に大量の残土を生じることなく濃縮されており、従って一層容易に適切に処理することが可能である。更にまた、土壌中に例えば汚染された洗浄剤が残留することも避けることができる。

【0041】本発明による除染方法は、炭化水素で汚染された土壌、例えば石油で汚染された土壌を浄化するのに特に適している。PCBやPAKを含有した土壌が本発明による除染方法で効果的に浄化できる。更に本発明の除染方法は水銀や化学廃棄物等の各種有害物質を含有する汚染された工場敷地の土壌を浄化するのにも好適に利用することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例に従って土壌乾燥と土壌浄化を行う設備部分を示す部分系統図である。

【図2】同じく前記実施例に従って脱着媒質の蒸気凝縮を行って気相から有害物質を分離する設備部分を示す部分系統図である。

【図3】同じく前記実施例に従って洗浄廃水の浄化と蒸気発生を行う設備部分を示す部分系統図である。

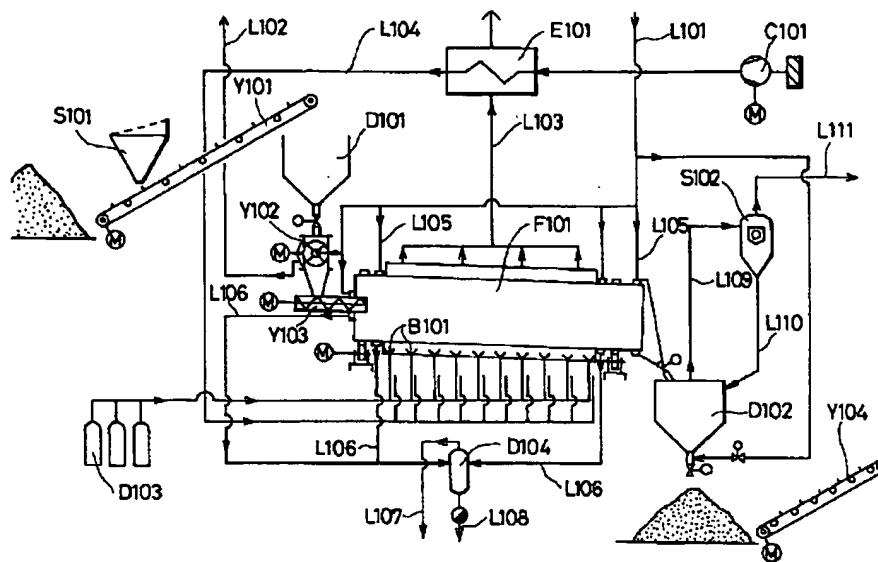
【符号の説明】

F101: 回転炉
Y101: 装入ベルトコンベア
D102: 乾燥土壌排出密閉容器
D104: 凝縮液容器
E101: 熱交換器
S102: サイクロン分離器
E201: 急速冷却器
D201: 分離容器
P203: 有蓋物質ポンプ
D205: 有蓋物質収集容器
E202: 空冷設備
D204: 溶媒容器
P202: 溶媒ポンプ
D202: 分離容器
P201: 循環ポンプ
D203: 混合容器
D206: 液状有蓋物質収集容器

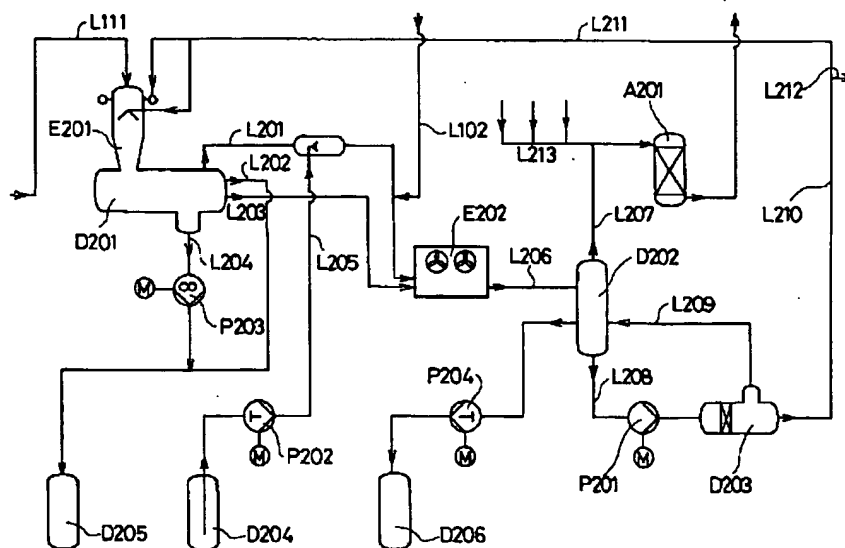
A201 : 活性炭濾過器
 S301 : 土壌濾過器
 A301 : 活性炭濾過器
 D303 : 廃水容器
 P302 : 廃水ポンプ

E301 : 低圧蒸気凝縮器
 D302 : 廃水受器 (アキュムレータ)
 D301 : 気液分離器
 B301 : 蒸気発生器

【図1】



【図2】



【図3】

